

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/39, 3/386	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/48786 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Dezember 1997 (24.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02658 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1996 (19.06.96) (71)(72) Anmelder und Erfinder: CALL, Hans-Peter [DE/DE]; Heinsberger Strasse 14a, D-52531 Übach-Palenberg (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, LK, NO, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: MULTICOMPONENT SYSTEM FOR USE WITH DETERGENT SUBSTANCES (54) Bezeichnung: MEHRKOMPONENTENSYSYSTEM ZUR VERWENDUNG MIT WASCHAKTIVEN SUBSTANZEN (57) Abstract <p>The present invention relates to a multicomponent system for use with detergent substances, containing (a) optionally at least one oxidation catalyst; (b) at least one suitable oxidant; (c) at least one mediator selected from the group of hydroxylamines, hydroxylamine derivatives, hydroxamic acids, hydroxamic acid derivatives, of aliphatic, cycloaliphatic, heterocyclic or aromatic compounds which have at least one N-hydroxy function, oxime function, N-oxi-function, or N,N'- dioxi function; (d) at least one co-mediator selected from the group of aryl-substituted alcohols, carbonyl compounds, aliphatic ethers, phenol ethers and/or olefines(alkenes); and (e) optionally a low quantity of at least one free amine of each inserted mediator.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen enthaltend a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator, b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel, c) mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten, d) mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenoether und/oder Olefine (Alkene) und e) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven
Substanzen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen.

10 Stand der Technik

Insbesondere im Niedertemperaturbereich sind die herkömmlichen Bleichsysteme in Haushaltswaschmitteln unbefriedigend. Unterhalb von 60 °C Waschtemperatur muß das Standardbleichmittel H₂O₂/Natriumperborat/
15 Natriumpercarbonat durch Zusatz von chemischen Bleichaktivatoren wie TAED und SNOBS aktiviert werden. Ferner wird nach besser biologisch abbaubaren, biokompatiblen und niedrig dosierbaren Bleichsystemen für die Niedrigtemperaturwäsche gesucht. Während für Eiweißstärke und Fettlösung sowie für die Faserbehandlung im Waschvorgang bereits Enzyme im
20 technischen Einsatz sind, steht für die Waschmittelbleiche bisher kein enzymatisches Prinzip zur Verfügung.

In der WO 1/05839 wird der Einsatz verschiedener oxidativ wirkender Enzyme (Oxidasen und Peroxidasen) zur Verhinderung des „Dye Transfers“
25 beschrieben. Peroxidasen sind bekanntermaßen in der Lage, verschiedene Pigmente (3-Hydroxyflavon und Betain durch Meerrettichperoxidase, Carotin durch Peroxidase) zu „entfärben“ .

Die genannte Patentanmeldung beschreibt die Entfärbung (auch „bleaching“ genannt) von aus der Wäsche abgelösten, in der Flotte vorliegenden Textilfarbstoffen (Umwandlung eines gefärbten Substrates in einen ungefärbten, oxidierten Stoff). Dabei soll das Enzym gegenüber z.B.

5 Hypochlorit, das auch den Farbstoff auf oder in dem Gewebe angreift, den Vorteil haben, nur gelöst vorliegenden Farbstoff zu entfärben, wobei Wasserstoffperoxid oder eine entsprechende Vorstufe oder in situ generiertes Wasserstoffperoxid an der Katalyse der Entfärbung beteiligt sind. Die Enzymreaktion kann teilweise durch Zugabe von zusätzlichem oxidierbarem

10 Enzymsubstrat, z.B. Metallionen wie Mn^{++} , Halogenidionen wie Cl^- oder Br^- oder organischen Phenolen, wie p-Hydroxymzimsäure und 2,4-Dichlorphenol gesteigert werden. Hierbei wird die Bildung von kurzlebigen Radikalen oder von anderen oxidierten Zuständen des zugesetzten Substrats postuliert, die für die Bleiche oder eine andere Modifikation der gefärbten Substanz

15 verantwortlich sind.

In der US 4 077 6768 wird die Verwendung von „iron porphin“, „haemin chlorid“ oder „iron phthalocyanine“ oder Derivaten zusammen mit Wasserstoffperoxid zur Verhinderung des „Dye Transfers“ beschrieben. Diese

20 Stoffe werden aber bei einem Überschuß an Peroxid schnell zerstört, weshalb die Wasserstoffperoxid-Bildung kontrolliert ablaufen muß.

Aus WO/126119, WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität der Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen

25 gefördert werden. Solche Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12620 anhand ihrer Halbwertslebensdauer charakterisiert. Gemäß WO 94/12621 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel $A=N-N=B$ gekennzeichnet, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind. Gemäß WO 94/12620 sind

Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindestens einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

- 5 Alle drei Anmeldungen betreffen „dye transfer inhibition“ und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergenz-Additiv oder Detergenz-Zusammensetzung im Waschmittelbereich. Die Kombination dieser Enhancer-Substanzen sind auf Peroxidasen beschränkt.
- 10 Auch aus der WO 92/18687 ist der Einsatz von Gemischen enthaltend Peroxidasen bekannt. Ein spezielles System aus Oxidasen und hierfür geeigneten Substraten sowie Wasserstoffperoxid wird in der DE-OS 42 31 761 beschrieben. Die DE-OS 19 18 729 betrifft ein weiteres spezielles Waschmittelsystem, das aus Glucose und Glucoseoxidase oder aus Stärke,
- 15 Amyloglucosidase und Glucoseoxidase (GOD) sowie einem Zusatz aus Hydroxylamin oder Hydroxylaminverbindungen besteht, wobei das Hydroxylamin oder dessen Derivate der Hemmung oder in GOD häufig vorkommender Katalase dient.
- 20 Die PCT/EP/94/01967 beinhaltet schließlich ein Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen bestehend aus Oxidationskatalysatoren und Oxidationsmitteln sowie aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltigen Verbindungen.
- 25 Nachteilig bei allen bisher bekannten Waschmittelsystemen ist, daß die Reinigungs- und Bleichwirkung immer noch nicht zufriedenstellend ist bzw. die Mediatorsubstanzen z.B. in PCT/EP94/01087 in zu großer Menge zugegeben

werden müssen und somit umweltmäßig und ökonomisch Probleme auftreten können.

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein verbessertes Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und die v.a. die eigentlichen Mediatorsubstanzen in ihrer

10 Wirkung verstärkt oder in situ, d.h. während des Waschprozesses regeneriert.

Diese Aufgabe wird durch ein Mehrkomponentensystem gelöst, enthaltend

- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
- b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel,
- 15 c) mindestens einen Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten,
- 20 d) mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen Ether, Phenolether und/oder Olefine(Alkene) und
- e) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators.

25

Es ist überraschend, daß bei Zusatz der genannten Comediators zu den erwähnten Mediatoren ggfs. zusammen mit den freien Aminen der jeweiligen Mediatoren und Oxidationskatalysatoren zum einen die Bleichwirkung von

Waschmitteln erheblich verbessert und zum anderen der Mediatorverbrauch verringert werden kann.

Hierbei können erfindungsgemäß sowohl ein als auch mehrere der genannten Mediatoren und Comediators zum Einsatz kommen. Bevorzugt ist die Verwendung eines Mediators und eines Comediators. Denkbar ist auch das Arbeiten mit einem Mediator und zwei oder mehr Comediators. Umgekehrt ist es auch möglich, zwei oder mehr Mediatoren mit einem Comediator zu verwenden.

10

Die unter a), b), c), d), e) aufgeführten Substanzen des Mehrkomponentenbleichsystems werden vorzugsweise im Verhältnis 2:0,2:10:0,2:0,2 eingesetzt, wobei jede Komponente des Systems mit 2 bis 10 multipliziert werden kann.

15

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems näher beschrieben:

Oxidationskatalysatoren

20

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem wenigstens einen Oxidationskatalysator. Als Oxidationskatalysatoren werden bevorzugt Enzyme eingesetzt. Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen.

25

Als Enzym können im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1. bis 1.97 gemäß Internationaler Enzym-

b

Nomenklatur, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24-154) eingesetzt werden.

- 5 Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:

Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren NAD^+ oder NADP^+ (Subklasse. 1.1.1.), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff (O_2) (1.1.3),
10 Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99). Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die Enzyme der Klasse 1.1.3. mit Sauerstoff als Akzeptor, insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose:quinone-l-oxidoreduktase (1.1.5.1).

15

Weiterhin einsetzbar sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse (1.1.5.1) umfaßt solche Enzyme, die Aldehyde zu den korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können NAD^+ , NADP^+ (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine
20 (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein. Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.

Ebenfalls verwendbar sind Enzyme der Klasse 1.3. In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH-CH -Gruppen des Donors wirken. Die
25 entsprechenden Akzeptoren sind NAD^+ , NADP^+ (1.3.1) Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99). Hier sind ebenfalls

die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinone etc. als Akzeptor besonders bevorzugt.

5 Auch lassen sich Enzyme der Klasse 1.4 einsetzen, die auf CH-NH₂-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99). Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

10 Verwendbar sind ferner Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH-NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.5.1), Sauerstoff(1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99). Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (O₂) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

15

Zum Einsatz kommen können auch Enzyme der Klasse 1.6, die auf NADH oder NADPH wirken. Die Akzeptoren sind hier NADP⁺ (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO₂-Gruppen (1.6.6), und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99). Besonders bevorzugt sind hier
20 Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.

Einsetzbar sind darüberhinaus Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO₂-Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff(O₂) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99)
25 haben. Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Verwendet werden können ebenfalls Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD^+ , NADP^+ (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (O_2) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben. Besonders
5 bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O_2) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.

Weiterhin einsetzbar sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O_2) (1.9.3), NO_2^-
10 Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben. Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).

Ferner kommen Enzyme der Klasse 1.12 in Betracht, die auf Wasserstoff als Donor wirken. Die Akzeptoren sind NAD^+ oder NADP^+ (1.12.1) oder andere
15 (1.12.99).

Zu den einsetzbaren Enzymen zählen auch diejenigen der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).

20 Genannt seien außerdem Enzyme der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken. Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).

Verwendet werden können zudem Enzyme der Klasse 1.16. Als Akzeptoren
25 wirken NAD^+ oder NADP^+ (1.16.1) oder Sauerstoff (O_2) (1.16.3). Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z.B. Ceruloplasmin).

9

Weiterhin zu nennen sind diejenigen Enzyme, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf CH_2 -Gruppen, die zu $-\text{CHOH}-$ oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

5

Zu den ganz besonders bevorzugten Enzymen zählen diejenigen der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandte Verbindungen wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD^+ , NADP^+ (1.10.1), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99). Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O_2) als Akzeptor besonders bevorzugt.

Von den Enzymen dieser Klasse sind insbesondere die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol:Oxygen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme der Gruppe 1.11, die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen. Ganz besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.6) die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid- Glutathione-Peroxidase (1. 11.1. 12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin-Peroxidase).

Die genannten Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch
5 gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymproduzenten denkbar, vor allem Zellkulturen.

Insbesondere zur Produktion der bevorzugten Enzyme der Gruppe 1.11.1, vor allem aber aus der Gruppe 1.10.3, insbesondere zur Produktion der Laccasen
10 werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

Oxidationsmittel

15 Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff, Ozon, H_2O_2 , organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxidbenzoesäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate,
20 Persulfate, Peroxide oder Sauerstoßspezies und deren Radikale wie OH ; OOH ; Singulett-Sauerstoff, Superoxid (O_2^-), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O_2^+), Dioxirane, Dioxitane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Oxidationsmittel eingesetzt, die entweder durch
25 die entsprechenden Oxidoreduktasen generiert werden können z.B. Dioxirane aus Laccasen plus Carbonylen oder die chemisch den Mediator regenerieren können (z.B. Caro'sche Säure + Benzotriazol ergibt Hydroxybenzotriazol) oder diesen direkt umsetzen können.

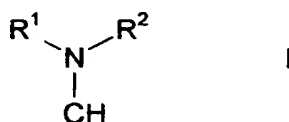
II

Mediatoren

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält als Mediator

- 5 (Komponente c) vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi- oder D-Dioxi-Funktion und/oder eine der im folgenden genannten Verbindungen der Formeln I, II, III, IV oder V enthält, wobei die Verbindungen der Formeln II, III, IV und V bevorzugt, die Verbindungen der Formeln III, IV und V besonders bevorzugt und
- 10 Verbindungen der Formeln IV und V insbesondere bevorzugt sind.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind z.B. Hydroxylamine. (offenkettig oder cyclisch, aliphatisch oder aromatisch, heterocyclisch) der allgemeinen Formel



15

- Die Substituenten R^1 und R^2 , die gleich oder ungleich sein können, stellen unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen dar: Wasserstoff, C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen unsubstituiert oder weiterhin ein oder
- 20 mehrfach mit dem Rest R^3 substituiert sein können.

- Der Rest R^3 kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_5 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, sulfono-,
- 25 deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und

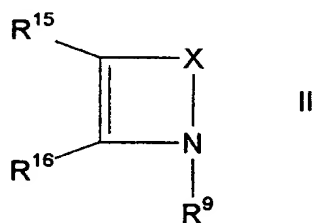
sulfamoyl-Gruppen des Restes R^3 können unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein.

- Die Reste R^1 und R^2 können gemeinsam eine Gruppe -B- bilden. -B- stellt dabei eine der folgenden Gruppen dar: $(-CHR^4-)_n$, $(CR^4=CH)_m$. n stellt eine ganze Zahl von 1 bis 6 und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 dar.

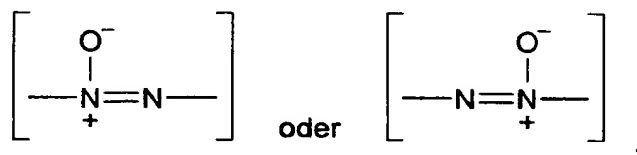
R_4 ist ein Substituent, der wie R^3 definiert ist.

- Beispiele für einsetzbare Hydroxylamine sind: N,N-Dipropylhydroxylamin, N,N-Diisopropylhydroxylamin, N-Hydroxypyrrolidin, N-Hydroxypiperidin, N-Hydroxyhexahydroazepin, N,N-Dibenzylhydroxylamin, Phenylhydroxylamin, 3-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure, 2-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure, N-Sulfomethylhydroxylamin, N-Sulfomethylhydroxylamin.

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind:



- X steht für eine der folgenden Gruppen: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10}-)_p$, $(CR^{10}=N-)_p$, $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$,



wobei p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} können gleich oder ungleich sein und
5 unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff,
Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro,
 C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und
Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und
deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der
10 Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} können unsubstituiert oder ein oder zweifach mit
hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein. Die Reste R^{15} und R^{16}
können eine gemeinsame Gruppe -G- bilden. -G- repräsentiert dabei eine der
folgenden Gruppen: $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-)$ oder $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$.

15 Die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig
voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff; Halogen,
hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -
alkyl, C_1 - C_5 -alkoxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze
davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren
20 Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5
bis R^8 können unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl,
 C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein.

Die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen
25 der Reste R^5 bis R^8 können unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit dem
Rest R^{18} substituiert sein.

Der Rest R^{18} kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkoxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R^{18} können
 5 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein.

Der Rest R^{19} kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff; hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl.

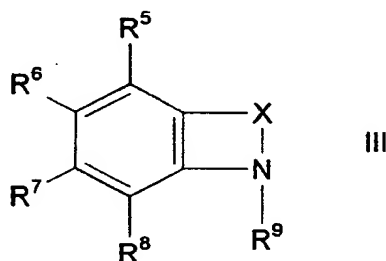
10

Beispiele für die vorgenannten Verbindungen sind 1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure, 1-Phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid, 5-Chlor-1-phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid, 5-Methyl-1-phenyl-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid, 4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1 H-1,2,3-triazol, 4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid, 2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid, 1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-chlor-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-brom-1-H-1,2,3-triazol-3-oxid, 1-Benzyl-4-methoxy-1 H-1,2,3-triazol-3-oxid.

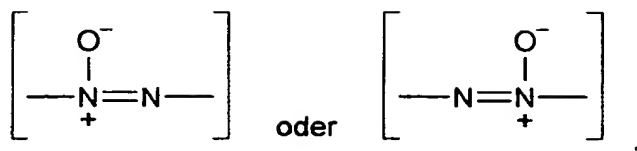
15

Verbindungen der allgemeinen Struktur III sind:

20



X steht für eine der folgenden Gruppen: $(-N=N-)$, $(-N=CR_{10})_p$ ($CR_{10}=N-$) $_p$, $(-CR_{11}=CR_{12}-)_p$,



wobei p gleich 1 oder 2 ist.

5

Die Reste R^5 bis R^{12} können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze
 10 davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^{12} können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein. Die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 - alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl- C_1 - C_6 -alkyl-Gruppen der Reste
 15 R^5 bis R^{12} können unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R^{13} substituiert sein.

Der Rest R^{13} kann eine der folgenden Gruppen darstellen:

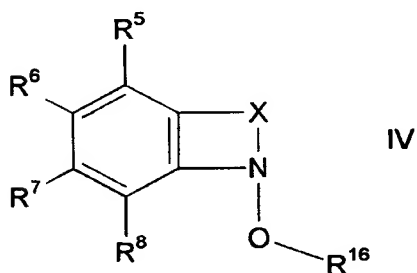
Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester,
 20 amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R^{13} können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{14} substituiert sein.

16

Der Rest R^{14} kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, $C_1 - C_{12}$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1 - C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

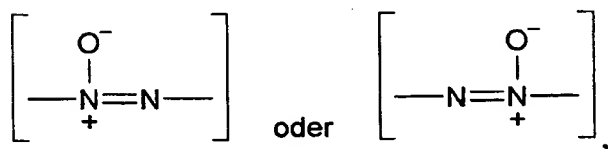
- 5 Beispiele sind 1-Hydroxy-benzimidazole, wie 1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure, 1-Hydroxybenzimidazol, 2-Methyl-1-hydroxy-benzimidazol, 2-Phenyl-1-hydroxy-benzimidazol, und 1-Hydroxyindole, wie z.B. 2-Phenyl-1-hydroxyindol.

- 10 Substanzen der allgemeinen Formel IV sind:



X steht für eine der folgenden Gruppen: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10}-)_m$, $(-CR^{10}=N-)_m$

- 15 , $(-CR^{11}=CR^{12}-)_m$



wobei m gleich 1 oder 2 ist.

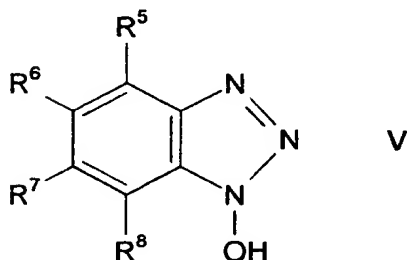
20

Für die Reste R^5 bis R^8 und R^{10} bis R^{12} gilt das oben Gesagte.

R^{16} kann sein: Wasserstoff, $C_1 - C_{10}$ - alkyl, $C_1 - C_{10}$ - carbonyl, deren $C_1 - C_{10}$ - alkyl, $C_1 - C_{10}$ - carbonyl unsubstituiert sein kann oder mit einem Rest R^{17} , der wie R^3 definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

5

Von den Substanzen der Formel IV sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel V)



10

Die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, $C_1 - C_{12}$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1 - C_6$ -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester. Die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 können unsubstituiert oder ein oder zweifach mit hydroxy, $C_1 - C_3$ -alkyl, $C_1 - C_3$ -alkoxy substituiert sein. Die $C_1 - C_{12}$ -alkyl-, $C_1 - C_6$ -alkyloxy-, carbonyl- $C_1 - C_6$ - alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 können unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein

15

20

Der Rest R^{18} kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino sowie deren Ester und Salze. Die carbamoyl, sulfamoyl, amino-

5 Gruppen des Restes R^{18} können unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein.

Der Rest R^{19} kann eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -

10 alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl.

Beispiele für die erwähnten Verbindungen sind 1H-Hydroxybenzotriazole, wie:

15 1-Hydroxybenzotriazol, 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure, 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid, 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-

20 2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 5-Brom-1-hydroxybenzotriazol, 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol, 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol,

25 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-

- 1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Diacetylamino-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol, 5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol, 2,3-Di[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 4,6-Dinitro-2,3-di-p-tolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol, 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol, 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol, 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol, 6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol, 4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol, 4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol, 6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol, 6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-[(5-methyl-1H-

- imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol, 6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol, 6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-
- 5 monohydrochlorid.

Zu erwähnen sind in diesem Zusammenhand ferner folgende Salze:

- 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz.
- 10 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
- 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
- 15 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz

- Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen der Formeln IV und V sind 3H-Benzotriazol-1-Oxide, wie: 3H-Benzotriazol-1-oxid, 6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-4-chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dichlor-3-methyl-
- 20
- 25

3H-benzotriazol-1-oxid, 5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid .

Ferner sind Beispiele für Verbindungen der Formeln IV und V 2H-Benzotriazol-1-oxide, wie:

2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid , 2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid , 2-(4-Bromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Bromphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Bromphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid , 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid , 5-Chlor-2-(2,4-dibromphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid , 5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-

1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[4-(4-Chlorphenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-{4-[N'-(3-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl} 4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-{4-[N'-(4-Chlorphenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl} 4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Chlorphenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-{2,4-Dinitrophenyl}-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-

- Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[1]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[2]Naphthyl-4-6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid, 2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid.
- 15 Weiterhin bevorzugt sind Heterocyclen, die mindestens eine N-Hydroxi-, Oxim, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion oder ein weiteres Heteroatom, wie O, S, Se, Te enthalten, wie:
- Aziridine, Diaziridine, Pyrrole, Dihydropyrrole, Tetrahydropyrrole, Pyrazole, Dihydropyrazole, Tetrahydropyrazole, Imidazole, Dihydroimidazole, Tetrahydroimidazole, Dihydroimidazole, 1,2,3-Triazole, 1,2,4-Triazole, Tetrazole, Pentazole, Piperidine, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Piperazine, 1,2,3-Triazine, 1,2,4-Triazine, Tetrazine, Azepine, Oxazole, Isoxazol, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole, Morpholine, und deren
- 25 Benzokondensierte Derivate wie: Indole, Isoindole, Indolizine, Indazole, Benzimidazole, Benztriazole, Chinoline, Isochinoline, Phthalazine, Chinazoline, Chinoxaline, Phenazine, Benzazepine, Benzothiazole, Benzoxazole.

Ebenso bevorzugt sind kondensierte N-Heterocyclen wie Triazolo- und Tetrazoloverbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion und neben N ein weiteres Heteroatom wie O, S, Se, Te enthalten können.

5

Beispiele hierfür sind:

- [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine,
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline,
 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline,
 10 [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine,
 [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine, [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine,
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline, [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline,
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine,
 [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline,
 15 [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine,
 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine,
 [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline,
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazoline,
 [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine,
 20 [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine,
 [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline,
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine,
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine, [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]
 a]quinoxaline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline, [1,2,4]Triazolo[4,3-
 25 b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-d]
 d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]
 b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-d]
 d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-

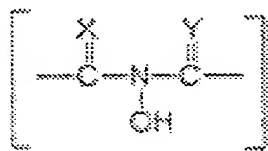
a)[1,3,5]triazine, Tetrazolo[1,5-a]pyridine, Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-a]quinoline, Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-b]pyridazine, Tetrazolo[1,5-b]cinnoline, Tetrazolo[5,1-a]phthalazine, Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-a]quinazoline, Tetrazolo[1,5-c]quinazoline, Tetrazolo[1,5-a]pyrazine, Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline, Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine, Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine.

Sonstige erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind: Chinolin-N-oxid, Isochinolin-N-oxid, N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, β -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolino)-propionsäure, 1,3-Dihydroxy-2N-benzylimido-benzimidazolin.

Von den in WO94/112620 und 94/1262 offenbarten Mediatoren liefert 1-Hydroxy-1H-benzotriazole (HBT) die besten Ergebnisse als Bleichzusatz im Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen. Es ist allerdings nur zu hohen Preisen und nicht in hinreichenden Mengen verfügbar. Darüber hinaus reagiert es unter Zusatz von z.B. Laccase zu 1-H-Benzotriazol (BT). Diese Verbindung ist relativ schlecht abbaubar und könnte in größeren Mengen eine beträchtliche Umweltbelastung darstellen. Ebenfalls ist seine Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr hoch und führt in gewissem Umfang zu einer Schädigung der eingesetzten Enzyme. Des weiteren reagiert es (neben BT) zu gefärbten weiteren Abbauprodukten ab, die unerwünscht sind.

Deshalb sind als Mediatoren ganz besonders bevorzugt (diese zeigen v.a. diese unerwünschte Färbung nur in sehr begrenztem Umfang) solche, die aus der Gruppe cyclischer N-Hydroxyverbindungen mit mindestens einem ggf.

substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring, enthaltend die in Formel A genannte Struktur.



Formel A

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X und Y, gleich oder verschieden sind, und O, S, oder NR¹ bedeuten wobei

R¹ Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Acryl-C₁ - C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-,

C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-, Phospho-,

Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet,

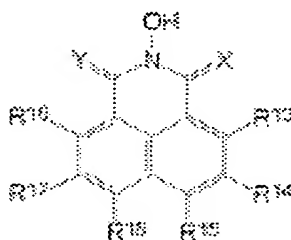
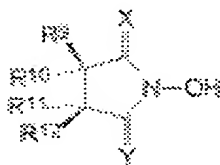
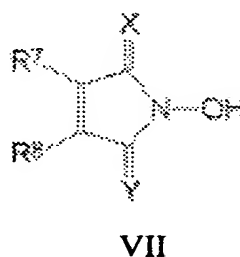
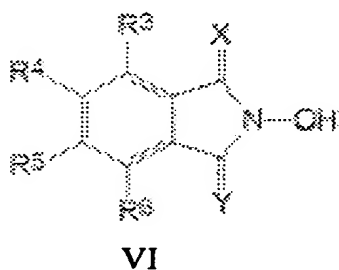
wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl- Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R² substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R² ein- oder mehrfach substituiert sein können wobei

R² gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxy-Rest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest bedeutet.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem enthält Mediatoren, die großtechnisch verfügbar und kostengünstiger als HBT sind. Diese Mediatoren reagieren unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln zu Produkten ohne
 5 störende Verfärbung. Diese Produkte sind ihrerseits vollständig abbaubar.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt als Mediator (Komponente c) bevorzugt mindestens eine Verbindungen der allgemeinen Formel VI, VII, VIII oder IX,

10



15

wobei X, Y, die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R³-R¹⁸ gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests oder die für R¹ genannten Bedeutungen haben,

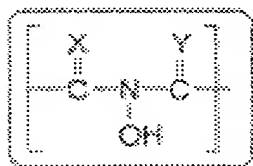
20

28

wobei R^9 und R^{10} bzw. R^{11} und R^{12} nicht gleichzeitig Hydroxyoder Aminorest bedeuten dürfen und

ggf. je zwei der Substituenten R^3-R^6 , R^7-R^8 , R^9-R^{12} , $R^{13}-R^{18}$ zu einem Ring -B- verknüpft sein können, wobei -B- eine der folgenden Bedeutungen hat:

$(-CH=CH)_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-CH=CH-CH=N-$ oder



Formel A

und wobei ggf die Reste R^9-R^{12} auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente -Q- verbunden sein können, wobei -Q- gleich oder verschieden ist und eine der folgende Bedeutungen hat: -O-, -S-, $-CH_2-$, $-CR^{19}=CR^{20}-$;

wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^3 haben.

Als Mediatoren besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln VI, VII, VIII oder IX, bei denen X und Y O oder S bedeuten.

20

Beispiele für solche Verbindungen sind N-Hydroxy-phthalimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-phthalimid-Derivate, N-Hydroxymaleimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-Hydroxy-Naphthalsäureimid sowie ggf. substituierte N-Hydroxy-Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid und ggf. substituierte N-Hydroxysuccinimid-Derivate, vorzugsweise solche, bei denen die Reste R^9-R^{12} polycyclisch verbunden sind.

25

Als Mediator (Komponente c des erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystems) insbesondere bevorzugt ist N-Hydroxyphthalimid.

5 Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VI sind beispielsweise:

N-Hydroxyphthalimid,

N-Hydroxy-benzol-1,2,4-tricarbonsäureimid,

N,N'-Dihydroxy-pyromellitsäurediimid,

N,N'-Dihydroxy-benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäurediimid.

10

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VII sind beispielsweise:

N-Hydroxymaleimid,

Pyridin-2,3-dicarbonsäure-N-hydroxyimid.

15

Als Mediator geeignete Verbindungen der Formel VIII sind beispielsweise:

N-Hydroxysuccinimid,

N-Hydroxyweinsäureimid,

20 N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid,

exo-N-Hydroxy-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid,

N-Hydroxy-cis-cyclohexan-1,2-dicarboximid,

N-Hydroxy-cis-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid.

25 Eine als Mediator geeignete Verbindung der Formel IX ist beispielsweise:

N-Hydroxynaphthalsäureimid-Natrium-Salz.

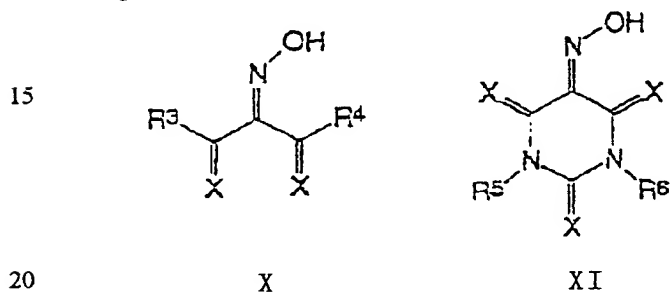
Eine als Mediator geeignete Verbindung mit einem sechsgliedrigen Ring
enthaltend die in Formel A genannte Struktur ist beispielsweise:

N-Hydroxyglutarimid.

5

Die beispielhaft genannten Verbindungen eignen sich auch in Form ihrer Salze
oder Ester als Mediator.

Ganz besonders bevorzugt sind auch wegen der geringen Kosten, der guten
10 Abbaubarkeit, dem wesentlich geringeren "Schädigungspotential" auf Enzyme
und der sehr schnellen Reaktionsgeschwindigkeit Mediatoren, dadurch
gekennzeichnet, daß sie ausgewählt sind aus der Gruppe der Oxime der
allgemeinen Formel X oder XI.



sowie deren Salze, Ether, oder Ester, wobei

X, gleich oder verschieden ist und O, S, oder NR¹ bedeuten wobei

25

R¹ Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz
des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Acryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-
C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-, Phospho-,
Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests

30

bedeutet,

3/

wobei Carbomyl-, Sulfamoyl- Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein-
oder mehrfach mit einem Rest R^2 substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -
alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-
Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und
5 mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R^2 gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder
Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests,
Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest bedeutet
10 und

die Reste R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest,
Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R^1 genannten
Bedeutungen haben, oder zu einem Ring $(-CR^7R^8)_n$ mit n gleich 2, 3 oder 4
15 verknüpft sind und

R^5 und R^6 die für R^1 genannten Bedeutungen haben und

R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder
20 Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R^1 genannten Bedeutungen
haben.

Als Mediatoren im erfindungsgemäßen Mehrkomponentensystem besonders
bevorzugt sind Verbindungen mit der allgemeinen Formel I, bei denen X O
25 oder S bedeutet und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen
haben. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 2-
Hydroxyiminomalonsäuredimethylester.

Als Mediatoren weiterhin besonders bevorzugt sind Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden der allgemeinen Formel II. Beispiele für solche Verbindungen sind 1-Methylviolursäure, 1,3-Dimethylviolursäure, Thioviolursäure, Alloxan-4,5-dioxim.

5

Als Mediator insbesondere bevorzugt ist Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) und/oder dessen Ester oder Salze.

10

Comediatoren

15

Die Komponente (d) kann beispielsweise aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole enthalten, wie 2,3-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol, Ethylenglykolmonophenylether, 2-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol.

25

In Betracht kommen auch Olefine(Alkene), z. B. 2-Allylphenol, 2-Allyl-6-methylphenol, Allylbenzol, 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol, p-Methoxystyrol, 1-Allylimidazol, 1-Vinylimidazol, Styrol, Stilben, Allylphenylether, Zimtsäurebenzylester, Zimtsäuremethylester, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol, 4-tert-

30

33

Butylbenzoesäurevinylester, Squalen, Benzoinallylether, Cyclohexen, Dihydropyran, N-Benzylzimtsäureanilid.

Vorzugsweise werden Phenoether eingesetzt, z.B. 2,3-

- 5 Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin,
- 10 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol, Veratrol, Anisol.

Bevorzugt werden auch Carbonylverbindungen, wie 4-Aminobenzophenon, 4-Acetylbiphenyl, Benzophenon, Benzil, Benzophenonhydrazon, 3,4-

- 15 Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, 3,4-Dimethoxybenzophenon, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Acetylbiphenylhydrazon, Benzophenon-4-carbonsäure, Benzoylacetone, Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon, Benzoin, Benzoinoxim, N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin, 2-Amino-5-chlor-benzophenon, 3-Hydroxy-4-
- 20 methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, Anthrachinon-2-sulfonsäure, 4-Methylaminobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon-2-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, (S)-(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon, Benzylphenylelessigsäureanilid, N-Benzylbenzanilid, 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon, 4,4'-Bis-(diacetylamin)-benzophenon,
- 25 2-Chlorbenzophenon, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 3,4-Dihydroxybenzophenon, p-Anissäure, p-

Anisaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Vanillinsäure.

5 Komponente e)

Durch den Zusatz der unter d) und e) genannten Verbindungen des Mehrkomponentensystems erfolgt eine Reaktionsvermittlung in Kaskadenform oder ein Recycling der eigentlichen Mediatorverbindungen in situ d.h. während
10 der Reaktion und führt überraschenderweise zu einer wesentlichen Verbesserung der Bleichreaktion.

Als freies Amin enthält das Mehrkomponentensystem im Falle der in situ Generation oder Reaktionsvermittlung in Kaskadenform bei
15 Hydroxybenztriazol, vorzugsweise Benztriazol.

Weitere Komponenten

Zusätzlich kann das Bleichsystem phenolische Verbindungen und/oder nicht-
20 phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthalten.

Neben den oben erfindungsmäßig genannten Oxidationsmitteln sind besonders bevorzugt Luft, Sauerstoff; H_2O_2 , organische Peroxide, Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat.

25

Sauerstoff kann auch durch H_2O_2 + Catalase o.ä. Systeme oder H_2O_2 aus GOD + Glucose o.ä. Systeme "in situ" generiert werden.

35

Bevorzugt wird ferner ein kationenbildendes Metallsalze enthaltendes Mehrkomponentenbleichsystem. Als Kationen sollen Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Ti^{3+} , Ce^{4+} , Mg^{2+} und Al^{3+} verwendet werden.

- 5 Ferner kann das Bleichsystem zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthalten. Als Polysaccharide kommen Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und /oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide in Betracht. Als Proteine sind Gelantine, Albumin u.a. einsetzbar.

10

Hinzukommen können Einfachzucker, Oligomerzucker, Aminosäuren, PEG, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxyne.

Verwendung des Mehrkomponentensystems

15

Verwendung finden kann das erfindungsgemäße Mehrkomponentenbleichsystem in Kombination mit ansich bekannten waschaktiven Waschmitteladditiven.

- 20 Das Bleichsystem entfaltet seine Wirkung in einem pH-Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10 und bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise 20° bis 40°C.

- Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher
25 erläutert:

Beispiel 1:

Einfluß des Laccase/Mediator-Systems auf (BC2) kaffeebeschmutztem Standardbaumwollappen.

5

Bespiel: In 100 ml Waschlösung (in 300 ml Erlenmeierkolben) wird je ein Stofflappen (5x5 cm) bei 40°C für 40 min unter Reziprok-Schütteln (120 rpm) inkubiert.

- 10 Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei 14⁰ dH. angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus *Coriolus versicolor*/100 ml als Mediator-dosage wird 200 mg Hydroxybenzotriazol/100 ml eingesetzt.

15

Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl 3x aufgefüllt und abgegossen.

- 20 Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu einem kommerziellen Flüssigwaschmittel (ohne Bleichsystem) und einem Vollwaschmittel (mit Bleichsystem).

Tabelle 1

	pH	Weißegrad	Helligkeitsgrad
STW Nullwert	4,5	2,55	2,3
Vollwaschmittel	10,1	8,9	6,15
STW + Enzym + Mediator	4,5	5	5,8
Flüssigwaschmittel	4,5	3,85	3,75
Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator	4,5	6,15	6,6

5

Beispiel 2:

- 10 Einfluß des Laccase Mediator Systems auf (BC 3) teebeschmutztem Standardwollappen.

In 100 ml Waschlösung (im 300 ml Erlenmeyerkolben) wird je ein Stofflappen (5x5 cm) bei 40°C für 40 min unter Reziprok-Schütteln (120 rpm) inkubiert.

15

- Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei 14⁰ dH. angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus *Coriolus versicolor* /100 ml und als Mediatordosage wird 200 mg
- 20 Hydroxybenzotriazol/100 ml eingesetzt.

38

Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl 3x aufgefüllt und abgegossen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

5

Tabelle 2

	pH	Weißegrad	Helligkeitsgrad
STW Nullwert	4,5	2,7	2,5
Vollwaschmittel	10,1	8,95	8,6
STW + Enzym + Mediator	4,5	4,2	4,7
Flüssigwaschmittel	4,5	4,7	4,7
Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator	4,5	5,5	5,95

10 Beispiel 3:

Es wurde ein Versuch entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Als Mediator diene Acetoxymethyltriazol.

15 Das Ergebnis ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

	pH	Weißegrad	Helligkeitsgrad
STW Nullwert	4,5	2,55	2,3
Vollwaschmittel	10,1	8,9	6,15

STW + Enzym + Mediator	4,5	5	6,1
Flüssigwaschmittel	4,5	3,85	3,75
Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator	4,5	6,2	6,7

Patentansprüche

- 5 1. Mehrkomponentensystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen
enthaltend
- a) ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator,
 - b) mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel ,
 - c) mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der
10 Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren,
Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen,
heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens
eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion
 - d) mindestens einen Comediator ausgewählt aus der Gruppe der
15 arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatischen
Ether, Phenolether und/oder Olefine(Alkene) und
 - e) ggfs. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils
eingesetzten Mediators.
- 20 2. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu diesen Stoffen phenolische
Verbindungen und/oder nicht-phenolische Verbindungen mit einem oder
mehreren Benzolkernen enthält.
- 25 3. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationskatalysator ein oder
mehrere Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 - 1.97 enthält.

5

4. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere
Oxidoreduktasen, welche Sauerstoff, Peroxide oder Chinone als
Elektronenakzeptor verwenden, enthält.

10

5. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidoreduktase Laccase (1.10.3.2.)
enthält.

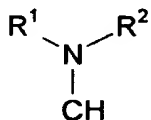
15

6. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c)
als NO- NOH- oder H-NR-OH-haltige aliphatische, cycloaliphatische,
heterocyclische oder aromatische Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-
Oxi und N,N'-Dioxi-Verbindungen, Hydroxamsäurederivate in Ein- oder
20 Mehrkomponentensystemen enthält.

20

7. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-
NR-OH-haltige Verbindungen Hydroxylamine der allgemeinen Formel

25



I

enthält, wobei die Substituenten R^1 und R^2 , die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen:

5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-, deren C_1 - C_{12} -alkyl-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl- unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^3 substituiert sein können, wobei der Rest R^3 eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

10 Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R^3 unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, C_1 - C_3 -alkyl-, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können, wobei die Reste R_1 und R_2 gemeinsam

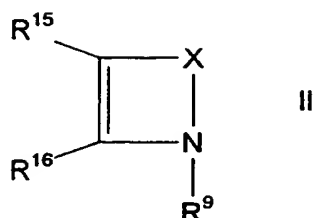
15 eine Gruppe -B- bilden können und -B- dabei eine der folgenden Gruppen darstellt: $(-CHR^4-)_n$, $(CR^4=CH-)_m$ und wobei R^4 ein Substituent ist der wie R^3 definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

20

8. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO- NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Substanzen der allgemeinen Formel

25

43



enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$,
 $(-N=CR^{10}-)_p$, $(-CR^{10}=N-)_p$, $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$

5



und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} gleich oder ungleich sein können
 10 und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen

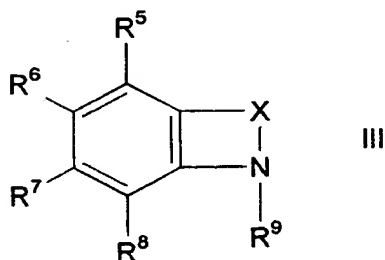
können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und
 Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -
 alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl,
 phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester, und

15 wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^9 bis
 R^{12} , R^{15} und R^{16} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit
 hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können, und wobei die
 Reste R^{15} und R^{16} eine gemeinsame Gruppe -G- bilden können und -G-
 dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: $(-CR^5=CR^6-CR^7=CR^8-$

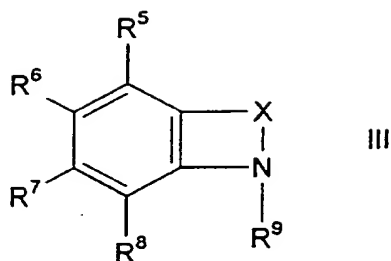
20) oder $(-CR^8=CR^7-CR^6=CR^5-)$, wobei die Reste R^5 bis R^8 gleich oder
 ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen
 darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie
 Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy,

carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können, wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein können, wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze, wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R^{18} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19} substituiert sein können, wobei der Rest R^{19} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff; hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl.

9. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Verbindungen der allgemeinen Formel



45



enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: (-N=N-)
 (-N=CR¹⁰-), (-CR¹⁰=N-)_p, (-CR¹¹=CR¹²-)_p

5



und p gleich 1 oder 2 ist,

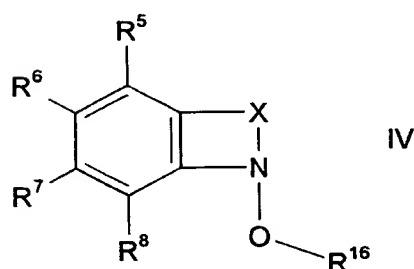
wobei die Reste R¹ bis R¹² gleich oder ungleich sein und unabhängig
 voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff
 Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino,
 nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-alkyl, phenyl, aryl,
 sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho,
 phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei deren
 amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen unsubstituiert oder weiterhin
 ein oder zweifach mit hydroxy, C₁-C₃-alkyl, C₁-C₃-alkoxy substituiert sein
 können und, wobei die C₁-C₁₂-alkyl-, C₁-C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁-C₆-
 alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl-C₁-C₆-alkyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹²
 unsubstituiert oder ein oder mehrfach mit dem Rest R¹³ substituiert sein
 können, wobei der Rest R¹³ eine der folgenden Gruppen darstellen kann:
 Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy, sowie deren Salze und
 Ester, amino, nitro, C₁-C₁₂-alkyl, C₁-C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁-C₆-

20

46

amino, nitro, $C_1 - C_{12}$ -alkyl, $C_1 - C_6$ -alkyloxy, carbonyl- $C_1 - C_6$ -alkyl, phenyl, aryl.

10. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Verbindungen der allgemeinen Formel



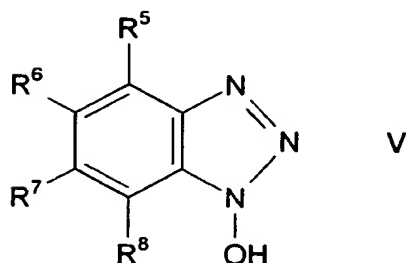
- enthält, wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10}-)_p$, $(-CR^{10}=N-)_p$, $(CR^{11}=CR^{12}-)_p$,



- und p gleich 1 oder 2 ist,
wobei für die Reste R^5 bis R^8 und R^{10} bis R^{12} dasselbe wie in Anspruch 9 gilt und R^{16} Wasserstoff, $C_1 - C_{10}$ -alkyl, $C_1 - C_{10}$ -carbonyl, deren $C_1 - C_{10}$ -alkyl und $C_1 - C_{10}$ -carbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R^{17} , der wie R^3 definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

11. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-,NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen 1-Hydroxybenztriazol und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides, sowie deren Ester und Salze nach der Formel



5

enthält, wobei die Reste R^1 bis R^8 gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit hydroxy, C_1 - C_3 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxy substituiert sein können, wobei die C_1 - C_{12} -alkyl-, C_1 - C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1 - C_6 - alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein können, wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1 - C_{12} -alkyl, C_1 - C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino, sowie deren Ester und Salze, wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R^{18} unsubstituiert oder weiterhin ein oder zweifach mit dem Rest R^{19}

10

15

20

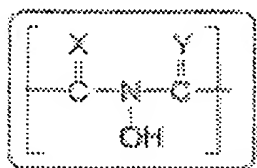
substituiert sein können, wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁ - C₁₂ -alkyl, C₁ - C₆ -alkyloxy, carbonyl- C₁ - C₆ -alkyl, phenyl, aryl.

5

12. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von Azolen enthält.

- 10 13. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen solche von kondensierten Heterocyclen, die eine Triazolo-oder Tetrazoloeinheit enthalten, wie
- 15 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine,
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline,
[1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline,
[1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine,
[1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine,
[1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline,
20 [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine,
[1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine, [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine,
[1,2,4]Triazolo[4,3-b]quinoline, [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine,
[1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine,
[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine,
25 [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazoline,
[1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazoline,
[1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine,
[1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline,

- [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline, [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine,
 [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine, [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazine,
 [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline, [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline,
 [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazine,
 5 [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazine,
 [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine,
 [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, [1,2,4]Triazolo[4,3-
 a][1,3,5]triazine, [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazine, Tetrazolo[1,5-
 a]pyridine, Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-a]quinoline,
 10 Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline, Tetrazolo[1,5-b]pyridazine, Tetrazolo[1,5-
 b]quinoline, Tetrazolo[5,1-a]phthalazine, Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine,
 Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine, Tetrazolo[1,5-a]quinazoline, Tetrazolo[1,5-
 c]quinazoline, Tetrazolo[1,5-a]pyrazine, Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline,
 Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine,
 15 Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine, Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine.
14. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
 daß als Mediatoren (Komponente c) NO-, NOH- oder HRN-OH-haltige
 Verbindungen aus der Gruppe der cyclischen N-Hydroxyverbindungen
 20 mit mindestens einem ggf. substituierten fünf- oder sechsgliedrigen Ring
 mit der in Formel A genannten Struktur ausgewählt werden:



Formel A

- 25 sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X und Y, gleich oder
 verschieden sind, und O, S, oder NR¹ bedeuten, wobei

50

5 R^1 Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_5 -alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet,

10 wobei Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Amino und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R^2 substituiert sein können und die Aryl- C_1 - C_5 -alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, C_1 - C_{10} -Carbonyl-, Carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R^2 ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

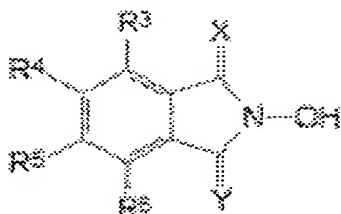
15 R^2 gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C_1 - C_5 -Alkyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest bedeutet.

20

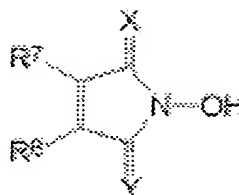
15. Mehrkomponentensystem gemäß Anspruch 6 oder 14 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator (Komponente c) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel VI, VII, VIII oder IX eingesetzt sind,

25

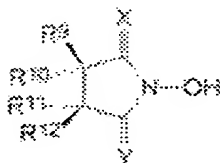
51



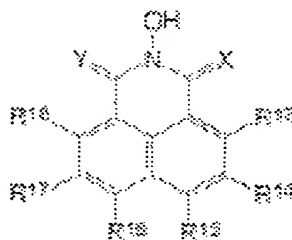
VI



VII



VIII



IX

5

wobei X, Y, die bereits genannten Bedeutungen haben und die Reste R^3 - R^{18} gleich oder verschieden sind und Halogenrest, Carboxyrest, Salz oder Ester eines Carboxyrests oder die für R^1 genannte Bedeutung haben,

10

wobei R^9 und R^{10} bzw. R^{11} und R^{12} nicht gleichzeitig Hydroxy- oder Aminorest bedeuten dürfen und

ggf. je zwei der Substituenten R^3 - R^6 , R^7 - R^8 , R^9 - R^{12} , R^{13} - R^{18} zu einem Ring - B - verknüpft sein können, wobei - B - eine der folgenden

15

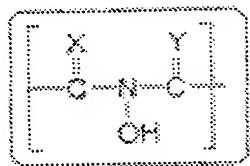
Bedeutungen hat:

$(-CH=CH)-_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-CH=CH-CH=N-$ oder

20

52

$(-\text{CH}=\text{CH})_n$ mit $n = 1$ bis 3, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-$ oder



Formel A

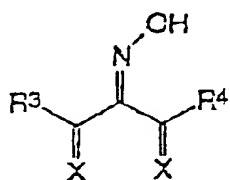
5 und wobei ggf. die Reste $\text{R}^9 - \text{R}^{12}$ auch untereinander durch ein oder zwei Brückenelemente - Q - verbunden sein können, wobei - Q - gleich oder verschieden sein kann und folgende Bedeutungen haben kann: -O-, -S-, - CH_2 -, $-\text{CR}^{19}=\text{CR}^{20}-$;

10 wobei R^{19} und R^{20} , gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^3 haben

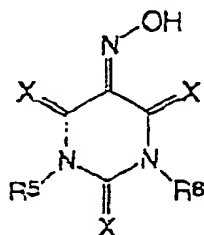
eingesetzt wird.

15 16. Mehrkomponentensystem gemäß Anspruch 6, 14, 15
dadurchgekennzeichnet, daß als Mediator mindestens eine Substanz,
ausgewählt aus der Gruppe der N-
Hydroxyphthalimid, ggf. substituierte N-Hydroxyphthalimid-Derivate, N-
Hydroxymaleimid, ggf. substituierte N-Hydroxymaleimid-Derivate, N-
20 Hydroxy-Naphthalsäureimid, ggfs. substituierte N-Hydroxy-
Naphthalsäureimid-Derivate, N-Hydroxysuccinimid, ggf. substituierte N-
Hydroxysuccinimid-Derivate eingesetzt werden.

18. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Mediatoren (Komponente c) Oxime der allgemeinen Formel X oder XI



X



XI

sowie deren Salze, Ether oder Ester, wobei X gleich oder verschieden ist und O, S oder NR¹ bedeuten, wobei

R¹ Wasserstoff-, Hydroxy-, Formyl-, Carbamoyl-, Sulfonorest, Ester oder Salz des Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, Acryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-Alkyl-, Phospho-, Phosphono-, Phosphonooxyrest, Ester oder Salz des Phosphonooxyrests bedeutet,

wobei Carbomyl-, Sulfamoyl- Amino- und Phenylreste unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit einem Rest R² substituiert sein können und die Aryl-C₁-C₅-alkyl-, C₁-C₁₂-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxy-, C₁-C₁₀-Carbonyl-, Carbonyl-C₁-C₆-alkyl-Reste gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt sein können und mit einem Rest R² ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei

R² gleich oder verschieden ist und Hydroxy-, Formyl-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests, Carbamoyl-, Sulfono-Ester oder Salz des

Sulfonorests, Sulfamoyl-, Nitro-, Amino-, Phenyl-, C₁-C₅-Alkyl-, C₁-C₅-Alkoxyrest bedeutet und

5 die Reste R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R¹ genannten Bedeutungen haben, oder zu einem Ring (-CR⁷R⁸)_n mit n gleich 2, 3 oder 4 verknüpft sind und

10 R⁵ und R⁶ die für R¹ genannten Bedeutungen haben und

R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und Halogen-, Carboxyrest, Ester oder Salz des Carboxyrests bedeuten, oder die für R¹ genannten Bedeutungen haben.

15 19. Mehrkomponentenbleichsystem gemäß einem der Ansprüche 6 oder 17 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Verbindungen der allgemeinen Formel X, bei denen X O oder S bedeutet und die übrigen Reste die vorstehend genannten Bedeutungen haben, eingesetzt werden.

20 20. Mehrkomponentensystem gemäß einem der Ansprüche 6, 17 oder 18 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Isonitrosoderivate von cyclischen Ureiden der allgemeinen Formel XI eingesetzt werden.

25 21. Mehrkomponentenbleichsystem gemäß einem der Ansprüche 6, 17 bis 10 dadurch gekennzeichnet, daß als Mediator Alloxan-5-oxim Hydrat (Violursäure) oder dessen Ester oder Salze eingesetzt werden.

22. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel z.B. Luft, Sauerstoff Ozon, H_2O_2 , organische Peroxide, Persäuren wie Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoesäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetate, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH:OOH:Singulett-sauerstoff Superoxid (O_2^-), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O_2^+), Dioxirane, Dioxitane oder Fremy Radikale enthält.

23. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente d) aliphatische Ether und/oder arylsubstituierte Alkohole wie z.B. 2,3-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol, Homovanillylalkohol, Ethylenglykolmonophenylether, 2-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol enthält.
24. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente d) Olefine (Alkene) z.B. 2-Allylphenol, 2-Allyl-6-methylphenol, Allylbenzol, 3,4-Dimethoxypropenylbenzol, p-Methoxystyrol, l-Allylimidazol, 1-Vinylimidazol, Styrol, Stilben, Allylphenylether, Zimtsäurebenzylester, Zimtsäuremethylester, 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin, 1,2,4-Trivinylcyclohexan, 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol, 4-tert-Butylbenzoesäurevinylester, Squalen, Benzoinallylether, Cyclohexen, Dihydropyran N-Benzylzimtsäureanilid enthält.

25. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente d) Phenoether z.B. 2,3-
Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, 2,4-
5 Dimethoxybenzylalkohol, 2,6-Dimethoxybenzylalkohol,
Homovanillylalkohol, 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxy-3-
methoxybenzylalkohol, 2-Methoxybenzylalkohol, 2,5-
Dimethoxybenzylalkohol, 3,4-Dimethoxybenzylamin, 2,4-
Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid, Veratrylalkohol, Coniferylalkohol,
10 Veratrol, Anisol enthält.
26. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente d)
Carbonylverbindungen z.B. 4-Aminobenzophenon, 4-Acetylbiphenyl,
15 Benzophenon, Benzil, Benzophenonhydrazon, 3,4-
Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, 3,4-
Dimethoxybenzophenon, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-
Acetylbiphenylhydrazon, Benzophenon-4-carbonsäure, Benzoylacetone,
Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon, Benzoin, Benzoinoxim,
20 N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin, 2-Amino-5-chlor-benzophenon, 3-
Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, Anthrachinon-
2-sulfonsäure, 4-Methylaminobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon-
2-carbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure- dianhydrid, (S)-(-
)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon, Benzylphenylelessigsäureanilid,
25 N-Benzylbenzanilid, 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon, 4,4'-Bis-
(diacetylamin)-benzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 4,4'-
Dihydroxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 3,5-Dimethoxy-4-
hydroxybenzaldehydhydrazin, 4-Hydroxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-

- methoxybenzophenon, 4-Methoxybenzophenon, 3,4-Dihydroxybenzophenon, p-Anissäure, p-Anisaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, Vanillin, Vanillinsäure enthält.
- 5
27. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente e) als freies Amin im Falle der in situ Generation oder Reaktionsvermittlung in Kaskadenform bei Hydroxybenztriazol, Benztriazol enthält.
- 10
28. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidoreduktasen von Weißfäulepilzen, anderen Pilzen, Bakterien, Tieren oder Pflanzen stammende Enzyme, die aus natürlichem oder gentechnisch
- 15
- veränderten Organismen gewonnen werden, enthält.
29. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Katalysatoren modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prosthetische Gruppen oder Mimicsubstanzen,
- 20
- vorzugsweise Hämgruppen oder Hämgruppen enthaltende Verbindungen enthält.
30. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel Sauerstoff enthält, der durch H_2O_2 + Catalase oder andere Systeme oder H_2O_2 aus GOD + Glucose oder andere Systeme in situ generiert wird.
- 25

31. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 bis 30,
dadurch gekennzeichnet, daß es kationenbildende Metallsalze enthält.
32. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 31,
5 dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} ,
 Cu^+ , Cu^{2+} , Ti^{3+} , Ce^{4+} , Mg^{2+} und Al^{3+} sind.
33. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 und 32,
dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Polysaccharide und/oder
10 Proteine enthält.
34. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 bis 33,
dadurch gekennzeichnet, daß es als Polysaccharide Glucane, Mannane,
Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummi und/oder
15 eigene von den Pilzen gebildete oder in einer Mischkultur mit Hefen
produzierte Polysaccharide und als Proteine Gelantine, Albumin enthält.
35. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 bis 34,
dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusätze Einfachzucker,
20 Oligomerzucker, Aminosäuren, Polyethylenglykole, Polyethylenoxide,
Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane enthält.
36. Waschmittel enthaltend das Mehrkomponentensystem nach einem der
Ansprüche 1 bis 35.
- 25 37. Verwendung des Mehrkomponentensystems nach einem der Ansprüche 1
bis 35 als Zusatz zu Waschformulierungen mit ansich bekannten
waschaktiven Substanzen oder Waschmitteladditiven.

38. Verwendung des Mehrkomponentensystems nach einem der Ansprüche 1 bis 35,
dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem pH-Wert zwischen 2 und 12,
5 vorzugsweise zwischen 4 und 10 und einer Temperatur zwischen 10°C
und 60°C, vorzugsweise zwischen 20° C und 40°C eingesetzt wird.

This Page Blank (uspto)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 96/02658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D3/39 C11D3/386

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE 44 45 088 A (IBV IND BIOVERFAHREN) 20 June 1996 see the whole document	1-38
A	WO 94 29425 A (CALL HANS PETER) 22 December 1994 cited in the application see the whole document	1-38
A	WO 94 12621 A (NOVO NORDISK) 9 June 1994 cited in the application see claims 23-50	1-4,36
A	WO 93 13193 A (NOVONORDISK) 8 July 1993 see page 6, line 11 - line 24; claims 1,7-11,20-26	1-7,22, 26,29, 36-38
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 1997

Date of mailing of the international search report

07.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02658

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 01426 A (NOVONORDISK) 12 January 1995 see claims 23-50 ---	1-6,26, 36-38
A	DE 19 18 729 A (COLGATE-PALMOLIVE) 13 November 1969 cited in the application see claims -----	1-4,6,7, 22,30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 96/02658

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4445088 A	20-06-96	NONE	
WO 9429425 A	22-12-94	AU 7124094 A	03-01-95
		AU 7739794 A	03-01-95
		BR 9406854 A	26-03-96
		CA 2165426 A	17-12-94
		CA 2182182 A	22-12-94
		CN 1127523 A	24-07-96
		CN 1129468 A	21-08-96
		CZ 9503325 A	15-05-96
		WO 9429510 A	22-12-94
		EP 0739433 A	30-10-96
		EP 0705327 A	10-04-96
		FI 956023 A	25-01-96
		FI 961157 A	13-03-96
		JP 9500153 T	07-01-97
		NO 955111 A	07-02-96
		NO 961205 A	25-03-96
WO 9412621 A	09-06-94	CA 2150562 A	09-06-94
		EP 0679183 A	02-11-95
		FI 952648 A	28-07-95
		JP 8506009 T	02-07-96
		AU 7937194 A	22-05-95
		CA 2175047 A	04-05-95
		WO 9511964 A	04-05-95
		EP 0730641 A	11-09-96
		CA 2150563 A	09-06-94
		WO 9412620 A	09-06-94
		EP 0677102 A	18-10-95
		FI 952647 A	31-05-95
		JP 8503371 T	16-04-96
WO 9313193 A	08-07-93	EP 0617734 A	05-10-94
		JP 7504694 T	25-05-95
WO 9501426 A	12-01-95	AU 6924594 A	24-01-95
		BR 9406868 A	26-03-96
		CA 2165283 A	12-01-95
		CN 1126490 A	10-07-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02658

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9501426 A		EP 0707637 A FI 956329 A JP 8511943 T	24-04-96 23-02-96 17-12-96
DE 1918729 A	13-11-69	BE 731070 A BE 731324 A CH 508720 A CH 515326 A DE 1914755 A DK 130312 A DK 130420 A FI 51205 A FR 1569954 A FR 1605009 A GB 1225713 A GB 1234335 A NL 125452 C NL 125453 C NL 6906092 A NL 6906094 A SE 358653 A,B SE 358654 A,B	15-09-69 15-09-69 15-06-71 15-11-71 06-11-69 06-06-69 28-08-72 24-03-71 03-06-71 21-10-69 21-10-69

PCT/EP 96/02658

Seite 1 von 2

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 01426 A (NOVONORDISK) 12.Januar 1995 siehe Ansprüche 23-50 ---	1-6,26, 36-38
A	DE 19 18 729 A (COLGATE-PALMOLIVE) 13.November 1969 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1-4,6,7, 22,30

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In Aktenzeichen

PCT/EP 96/02658

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4445088 A	20-06-96	KEINE	
WO 9429425 A	22-12-94	AU 7124094 A	03-01-95
		AU 7739794 A	03-01-95
		BR 9406854 A	26-03-96
		CA 2165426 A	17-12-94
		CA 2182182 A	22-12-94
		CN 1127523 A	24-07-96
		CN 1129468 A	21-08-96
		CZ 9503325 A	15-05-96
		WO 9429510 A	22-12-94
		EP 0739433 A	30-10-96
		EP 0705327 A	10-04-96
		FI 956023 A	25-01-96
		FI 961157 A	13-03-96
		JP 9500153 T	07-01-97
		NO 955111 A	07-02-96
		NO 961205 A	25-03-96
WO 9412621 A	09-06-94	CA 2150562 A	09-06-94
		EP 0679183 A	02-11-95
		FI 952648 A	28-07-95
		JP 8506009 T	02-07-96
		AU 7937194 A	22-05-95
		CA 2175047 A	04-05-95
		WO 9511964 A	04-05-95
		EP 0730641 A	11-09-96
		CA 2150563 A	09-06-94
		WO 9412620 A	09-06-94
		EP 0677102 A	18-10-95
		FI 952647 A	31-05-95
		JP 8503371 T	16-04-96
WO 9313193 A	08-07-93	EP 0617734 A	05-10-94
		JP 7504694 T	25-05-95
WO 9501426 A	12-01-95	AU 6924594 A	24-01-95
		BR 9406868 A	26-03-96
		CA 2165283 A	12-01-95
		CN 1126490 A	10-07-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02658

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9501426 A		EP 0707637 A	24-04-96
		FI 956329 A	23-02-96
		JP 8511943 T	17-12-96
<hr/>			
DE 1918729 A	13-11-69	BE 731070 A	15-09-69
		BE 731324 A	15-09-69
		CH 508720 A	15-06-71
		CH 515326 A	15-11-71
		DE 1914755 A	06-11-69
		DK 130312 A	
		DK 130420 A	
		FI 51205 A	
		FR 1569954 A	06-06-69
		FR 1605009 A	28-08-72
		GB 1225713 A	24-03-71
		GB 1234335 A	03-06-71
		NL 125452 C	
		NL 125453 C	
		NL 6906092 A	21-10-69
		NL 6906094 A	21-10-69
		SE 358653 A,B	
		SE 358654 A,B	
<hr/>			